

(11)Publication number:

2001-131827

(43)Date of publication of application: 15.05.2001

(51)Int.CI.

D01F 6/62

D01F 6/92 E02B 3/04

// D01F 1/10

(21)Application number: 11-307385

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing:

28.10.1999

(72)Inventor: NISHIMURA HIROSHI

TANIDE YOSHIHIKO

(54) POLYLACTIC ACID-BASED FLAT YARN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polylactic acid-based flat yarn having biodegradability, capable of being continuously woven by using existing weaving machines, and capable of maintaining excellent strength even when the flat yarn has been used for a long period. SOLUTION: This polylactic acid-based flat yarn is obtained by using a uniaxially drawn film mainly comprising polylactic acid containing fillers, wherein the flat yarn has a relative viscosity of ≥1.8 and a birefringence of ≤0.035.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-131827

(P2001 - 131827A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テー	マコード(参考)
D01F	6/62	305	D01F	6/62	3052	;	2 D 0 1 8
	6/92	307		6/92	3 0 7 A	¥.	4 L 0 3 5
E 0 2 B	3/04	301	E 0 2 B	3/04	301		
// D01F	1/10		D01F	1/10			
			審查請求	未請求	請求項の数3	OL	、(全 5 頁)

特顧平11-307385	(71)出願人 000004503 ユニチカ株式会社
平成11年10月28日(1999.10.28)	兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
	(72)発明者 西村 弘 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会 社中央研究所内
	(72)発明者 谷出 喜彦 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会 社中央研究所内
	F 夕一ム(参考) 2D018 AA06 4L035 BB45 BB89 BB91 DD02 DD14 EE08 EE20 FF01 FF10 HH01 HH10 JJ05 JJ20 KK05

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系フラットヤーン

(57)【要約】

【課題】 生分解性を有し、現行の織機で連続製織可能 で、長期間の使用でも優れた強度を保持したフラットヤ ーンを提供する。

【解決手段】 滑剤を含有する主としてポリ乳酸からな る1軸延伸フィルムを用いたフラットヤーンであって、 該フラットヤーンの相対粘度が1.8以上、複屈折が 0.035以下であるポリ乳酸系フラットヤーン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 滑剤を含有する主としてポリ乳酸からなる1軸延伸フィルムを用いたフラットヤーンであって、該フラットヤーンの相対粘度が1.8以上、複屈折が0.035以下であることを特徴とする土壌分解性ポリ乳酸系フラットヤーン。

【請求項2】 ポリ乳酸と実質的に非相溶である生分解性脂肪族ポリエステルを5~20重量%含有していることを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸系フラットヤーン。

【請求項3】 1 軸延伸フィルムの延伸倍率が4~8倍であり、フラットヤーンの繊度が500~6000デシテックス、引張強度が2.2cN/dtex以上、かつ、結節強度が2.2cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1または2記載のポリ乳酸系フラットヤーン。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性を有する 乳酸系ポリマーを主成分とした熱可塑性ポリマーからな り、現行の織機で連続製織可能であり、長期間の使用で も優れた強度を保持し、かつ、廃棄後すみやかに分解さ れ、自然環境下に蓄積することのないフラットヤーンに 関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、海岸や河川岸側に使用される土の う袋や廃材を入れるフレコンバッグは、古くからポリエ チレンやポリプロピレンといった素材から構成されてい る。これら素材からなる土のう袋やフレコンバッグは、 機械的物性に優れ、しかも非常に安価であるため多量に 使用されているが、一旦その使命を終え廃棄処分をする 際には、内容物を分離しなければならず、手間とコスト が非常にかかるという問題があった。また、これら問題 を解決するために、特許第2808192号には、生分 解性プラスチックを用いた土のう袋などが例示されてい る。しかし、上記特許の生分解性プラスチックは、微生 物生産のポリエステルからなるプラスチックであるた め、分解速度が速く、使用期間が6週間以内と極めて短 期間であり、短期間での使用には十分耐えられるもの の、ある程度長期にわたり使用される土のう袋などに は、不向きであった。また、近年、微生物分解性脂肪族 ポリエステルを用いて押出成形することによりフラット ヤーンを得、製袋工程を経て、生分解性の土のう袋やフ レコンバッグを作製する試みもなされているが、フラッ トヤーンの引張強度および結節強度が低く、製袋時の切 断が多く、生産ロスが非常に高いことに加え、微生物分 解型であるため、短・中期の使用には適するが、長期使 用には不向きといった問題があった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を

有し、現行の織機で連続製織可能で、長期間の使用でも 優れた強度を保持したフラットヤーンを提供しようとす るものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、特定の複屈折を有し、主成分がポリ乳酸である1軸延伸フィルムをスリットして得たフラットヤーンは、現行の織機で安定して製織可能であることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、滑剤を含有する主としてポリ乳酸からなる1軸延伸フィルムを用いたフラットヤーンであって、該フラットヤーンの相対粘度が1.8以上、複屈折が0.035以下であることを特徴とする土壌分解性ポリ乳酸系フラットヤーンである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明のフラットヤーンは、滑剤を含有する主と してポリ乳酸から構成される。ポリ乳酸の構成割合は7 5重量%以上であることが好ましい。ポリ乳酸成分が7 5重量%未満では、フラットヤーンに必要な強度が低下 する。ポリ乳酸は、乳酸の構造単位がL-乳酸であるポ リレー乳酸、構造単位がDー乳酸であるポリDー乳酸、 さらにはL-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリDL 乳酸、またはこれらの混合体であり、数平均分子量は 9万~11万である。また、本発明の目的から外れない 範囲でポリ乳酸に少量の共重合成分を含有していてもよ く、共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフ タル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボ ン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、アジピン酸、セバシ ン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、エチレングリコー ル、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAの アルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSのアルキ レンオキシド付加物等のグリコール成分、4-ヒドロキ シ安息香酸、 ε -カプロラクトン等のヒドロキシカルボ ン酸成分が挙げられる。

【0006】本発明において、フラットヤーンは滑剤を含有していることが必要である。すなわち、ポリ乳酸の1軸延伸フィルムは、そのままでは滑り性に劣ると共に、縦割れ(フィブリル化)が激しく、織機におけるフラットヤーンの送りがスムーズにいかず、製織工程時の操業性を悪化させる場合があるため、フラットヤーンの滑り性向上とフィブリル化防止のために、滑剤を添加する。滑剤としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、タルク、炭酸カルシウムなどの無機物系滑剤、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレンなどの脂肪族や化水素系滑剤、ステアリン酸、ラウリル酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油などの脂肪酸系滑剤、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、

ラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド系滑剤、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなどの炭素数12~30の脂肪酸金属塩である金属石酸系滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価アルコールの脂肪酸(部分)エステル系滑剤、ステアリン酸ブルエステル、モンタンワックスなどの長鎖エステルでックスなどの脂肪酸エステル系滑剤、またはこれらを複合した複合滑剤などが挙げられ、特に無機滑剤と有機滑剤の併用は好ましく、具体的には、シリカとエルカ酸アミドあるいはシリカとエルカ酸アミドとステアリン酸アルミニウムなどの併用が好ましい。

【0007】滑剤の添加には、マスターバッチにより添 加する方法や直接添加する方法、あるいは、予めポリ乳 酸と実質的に非相溶な生分解性脂肪族ポリエステル中に 分散させておき、これをポリ乳酸に添加する方法があ り、また、これらの方法を併用することもできる。特 に、この両方法を併用して滑剤を添加する場合、マトリ ックスであるポリ乳酸中に分散した滑剤が与える滑り効 果に加え、ポリ乳酸中にミクロ分散した非相溶の樹脂中 の滑剤がさらに滑り性を向上させるため好ましい。ま た、ポリ乳酸にマスターバッチや直接添加される滑剤と ポリ乳酸と実質的に非相溶な生分解性脂肪族ポリエステ ル中に分散させる滑剤とは、同種であっても異なってい てもよい。滑剤の添加量は、ポリ乳酸と実質的に非相溶 な生分解性脂肪族ポリエステルに含有する滑剤量を含 め、フラットヤーンの0.5~5重量%が好ましい。滑 剤添加量が0.5重量%未満では、実質的に効果がな く、5重量%を超えるとフィルム製膜時にパック圧が上 昇するといった製造トラブルを招くため好ましくない。 【0008】本発明において、フィブリル化防止やフィ ルムおよびフラットヤーンに粘りを付与するために、ポ リ乳酸と実質的に非相溶である生分解性脂肪族ポリエス テルを配合することが好ましい。ポリ乳酸と実質的に非 相溶である生分解性ポリエステルの具体例としては、脂 肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる 脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂 肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステルなどが挙 げられる。 脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合 して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールで あるエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよ び1,4-シクロヘキサンジメタノールなどと、脂肪族 ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン 酸、セバシン酸およびドデカン二酸などの中から、それ ぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。必要に応 じてイソシアネート化合物などでジャンプアップして所 望のポリマーを得ることができる。環状ラクトン類を開 環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマー

であるεーカプロラクトン、δーバレロラクトン、βーメチルーδーバレロラクトンなどが代表的に挙げられ、これらから1種類以上選ばれて重合される。合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどとの共重合体などが挙げられる。生分解性脂肪族ポリエステルとして特に好ましく用いられるのは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルであり、その具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペートなどが挙げられる。

【0009】ポリ乳酸と実質的に非相溶な生分解性脂肪族ポリエステルを配合することにより、フラットヤーンにしっとり感と粘りを与え、収束性を向上させ、フィブリル化を起こりにくくするとともに、フラットヤーンの結節強度が向上する効果もある。生分解性脂肪族ポリエステルの配合量は、フラットヤーンの5~20重量%が好ましい。生分解性脂肪族ポリエステルの配合量が5重量%未満であると、得られるフラットヤーンにしっとり感と収束性を付与できず、フィブリル化が激しくなる。また20重量%を超えると、ポリ乳酸の良好な機械的特性が損なわれる。

【0010】本発明のポリ乳酸系フラットヤーンには、本発明の目的を損なわない範囲において、滑剤の他にアンチブロッキング剤、および制電、難燃、耐光、防汚、紫外線防止、可塑剤等の機能性の付与を目的とした添加剤、艷消剤、顔料等を配合しても差し支えない。

【0011】本発明のフラットヤーンの相対粘度は、少 なくとも1.8以上、好ましくは1.95以上であるこ とが必要である。ここでいう相対粘度とは、溶媒として フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (重 量比1/1)の混合溶媒を用い、温度20℃、濃度0. 5g/dlの条件で測定した溶液粘度をいう。フラットヤー ンの相対粘度が1.8に満たない場合は、フラットヤー ンの引張強度が低く、製織時に切断し、好ましくない。 【0012】本発明のフラットヤーンで重要な特性は、 フィルムの複屈折である。複屈折は0.035以下、好 ましくは0.033以下であることが必要である。ここ でいう複屈折は、偏光顕微鏡を用いたレターデーション 法で測定する。複屈折が0.035を超えると、配向が 進んでいるためにトラバースによる紙管での巻き取り時 にフラットヤーンがこすれて縦割れ(フィブリル化)を 起こし、製織工程においてフィブリル化が原因で切断 し、操業性が著しく悪化するため好ましくない。

【0013】また、本発明のフラットヤーンは繊度が500~6000デシテックス、引張強度が2.2cN/dtex以上、かつ、結節強度が2.2cN/dtex以上であることが好ましい。フラットヤーンの繊度が5

00デシテックスよりも小さいと、絶対強力が不足し、 織機における製織工程中にフラットヤーンが引きちぎれ てしまうとともに、仮に製袋できたとしても袋としての 強力が低く、作業中に破袋してしまう恐れがあるため好 ましくない。一方、6000デシテックスを超えると、 織機の規格に合わず製織できないことがある。また、結 節強度が2.2cN/dtex未満であると、織機での 製織工程において、フラットヤーンが切断してしまう。 フィルムの厚さや幅は特に限定されないが、製織すると きの作業性や、必要強度を考えて上記繊度の範囲に入る よう設計すればよい。

【0014】本発明のポリ乳酸系フラットヤーンの材料 として用いられるポリ乳酸系フィルムを製膜する方法と しては、例えば、溶融キャスト法、溶融押出法、カレン ダー法などの方法を用いることができるが、工業的には 溶融押出法が一般的である。溶融押出法としては、公知 のTダイ法、インフレーション法などを適用することが できる。押出温度は、170~250℃、好ましくは、 190~230℃の範囲である。成形温度が低すぎる と、製膜成形が不安定となり、高すぎるとポリ乳酸が分 解して、得られるフィルムの強度が低下したり、着色す るなどの問題が発生し好ましくない。本発明におけるポ リ乳酸系フィルムは、1軸延伸することが必要である。 2軸延伸フィルムから得られるフラットヤーンでは、分 子が縦横に配向しているため、横方向に亀裂が少しでも 存在すると、容易に切断し、製織工程時の切断多発に通 ずるため好ましくない。1軸延伸する場合には、縦方向 に4~8倍延伸することが好ましい。延伸倍率が低すぎ ると、延伸斑を生じるだけでなく、十分に満足しうる強 度を有するフィルムが得難く、また、高すぎると分子配 向して複屈折が高くなり、トラバースによる縦割れ(フ ィブリル化)が多発するため好ましくない。延伸温度 は、用いるポリ乳酸のガラス転移温度(Tg)以上、

(Tg+65) ℃以下の範囲が好ましい。延伸温度がTg未満では延伸が困難であり、(Tg+65) ℃を超えると延伸による強度向上が認められないことがある。また、耐熱性および寸法安定性を増すために延伸後、緊張下で70℃以上、融点未満の温度で熱処理を行ってもよい。本発明のフラットヤーンは、現行の織機で製織し、土のう袋やフレコンバッグなどに容易に加工できる。また、これらフラットヤーンからなる土のう袋やフレコンバッグは、長期間の使用に耐え、その役割を終えると例えば、蒸気を使用して高温多湿環境下にしたり、アルカリ散布などによる人為的および積極的方法により分解を促進でき、廃棄後自然界環境下に蓄積することはない。【0015】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例において用いた各物性値の測定法は次の通りである。

(1) フラットヤーンの引張強度、結節強度: JIS 2 15

33に準じて測定した。

(2) 織布の引張強力: JIS 7 10%に準じて測定した。 【0016】実施例1

数平均分子量が10万でD%が1モル%のポリ乳酸(カ ーギル・ダウ・ポリマーズ社製、ECOPLA)90重 量%に対し、シリカとエルカ酸アミドを各々5重量%含 有したポリブチレンサクシネートアジペート(昭和高分 子社製、ビオノーレ)を10重量%(以下、滑剤を含有 したビオノーレをビオノーレマスターと略称する) をチ ップ混合して、200℃において丸ダイが装着された押 出機を用いて、インフレーション法により溶融混練して 押し出し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルム をスリットした後、120℃に加熱し、長さ方向にロー ル法にて7倍に1軸延伸し、1100デシテックスと3 300デシテックスのフラットヤーンを得た。これらフ ラットヤーンの各種物性値を表1に示す。次に、110 0 デシテックスのフラットヤーンをウオータージェット 織機で、3300デシテックスのものはスルザー織機に て製織し、平織り織布を得た。得られた織布の物性値を 表1に示す。

【0017】実施例2

実施例1で用いたポリ乳酸80重量%に対し、エルカ酸アミドを10重量%含有したポリ乳酸(数平均分子量10万、D%が1モル%)マスターバッチ(エルカ酸アミドマスターと略称する)を20重量%をチップ混合した以外は、実施例1と同様にしてフラットヤーンと織布を得た。これらの各種物性値を表1に示す。

【0018】実施例3

実施例1で用いたポリ乳酸85重量%に対し、ビオノーレマスターを10重量%、エルカ酸アミドマスターを5重量%をチップ混合した以外は、実施例1と同様にしてフラットヤーンと総布を得た。これらの各種物性値を表1に示す。

【0019】比較例1

滑剤を添加しないで、延伸倍率を4.3倍にした以外は、実施例1と同様にしてフラットヤーンと織布を得た。これらの各種物性値を表1に示す。

【0020】比較例2

数平均分子量3万でD%が1モル%のポリ乳酸(カーギル・ダウ・ポリマーズ社製、ECOPLA)を使用した以外は実施例1と同様にしてフラットヤーンと織布を得た。これらの各種物性値を表1に示す。

【0021】比較例3

延伸倍率を10倍に変更した以外は、実施例1と同様にしてフラットヤーンを得た。これらフラットヤーンの各種物性値を表1に示す。

【0022】比較例4

ポリ乳酸の代わりにポリブチレンサクシネート(昭和高分子社製、ビオノーレ)を用いて、延伸倍率を4倍にした以外は、実施例1と同様にして1100デシテックス

のフラットヤーンと織布を得た。これらの各種物性値を 表1に示す。

【0023】実施例1~3では、引張強度、結節強度に優れ、フィブリル化も全くないフラットヤーンが得られ、これより引張強力に優れた織布が得られた。また、製織工程でもトラブル無く、製織できた。河川岸放置6カ月後でも強力の低下はなく、長期使用が可能であった。比較例1では、滑剤が配合されていないポリ乳酸であったため、スベリ性が悪く、ロールへの巻き付きや白化などにより延伸倍率が4.3倍までしか設定できなかった。そのため得られたフラットヤーンの引張強度と結節強度の低いものであった。また、スベリ性も悪かったが製織工程での切断トラブルが多発し、得られた織布の強力も低いものであった。比較例2では、使用したポリ乳酸の分子量が低かったために、得られたフラットヤーンの相対粘度も低く、そのため引張強度、結節強度の

低いものであった。このため、得られた織布も強力の低いものであった。また、フラットヤーンの結節強度が低かったため、機械製織に耐えられず、切断が多発した。河川岸放置6カ月後の強力はやや低下しているものの問題ない程度であった。比較例3は、延伸倍率が10倍であったため、得られたフラットヤーンはフィブリル化が激しく、そのため引張強度と結節強度の低いものであり、織機による機械製織ができなかった。比較例4は、使用樹脂が生分解性脂肪族ポリエステルであるビオノーレであったため、実施例1と同様の7倍延伸すると白化が激しく、4倍までの延伸しかできなかった。このため、結節強度の低いものであった。また、河川岸放置6カ月後の強力低下が著しく、長期の使用に耐えられないものであった。

【0024】 【表1】

			実施例					比較例							
				1		2		3		1		2		3	4
ポリマ 一組成 (st%)	ポリ乳酸		90		98		89. 5		100		90		90		0
	ピオノーレ		9		0		9		0		9		9		100
	エルカ酸アミド		0.5		2		1		0		0. 5		0.5		0
	シリカ		0.5		0		0.5		0		0.5		0.5		0
延伸倍率		7		7		7		4. 3		7		10		4	
フラッ トヤー ン 物性	相対粘度		2. 12		2. 13		2.10 2.14		1. 71		2. 12		1. 54		
	復屈折		0.032		0. 031		0.	032	0.024		0. 030		0. 040		0.061
	引張強度 (cN/dtex)		3	. 2	3. 3		3.0 1.		. 9	1. 7		1.9		2. 3	
	結節強度 (cN/dtex)		2.6 2.		2. 3	2.6		0.9		0.7		0.7		1.8	
	備考						滑り性悪く ロール巻き 付き 多発		強度不足に よる巻取り 時の切断多い		カイブリル化激しい				
微度(デシテックス)		1100	3300	1100	3300	1100	3300	1100	3300	1100	3300	1100	3300	1100	
織布 引張 強力 (cN/5ca)	初期	タテ	40. L	180. 4	38.5	172. 1	40. 3	181.0	30. 9	110. 5	27. 1	103. 5	_	_	33. 1
		92	38. 5	174. 2	36.9	169.7	37.9	174.3	33. 5	103. 3	25.8	99.0	_	_	32. 5
	何川岸 6 加 月放置後	タテ	39. 5	179. 9	38. 3	172. 1	39. 9	180. 2	30.8	110.3	23.0	98. 9	_	_	5.0
		92	38. 5	173. 8	36.6	169. 3	37. 5	174.0	33. 5	103. 5	20.8	94. 1	_	_	4.3
	備考								製織工程で のフラット ヤーン切断 多発		製機工程で のフラット ヤーン切断 多発		フィブリル化 多く、製織工 程での切断多 発により製織 不可		柯川岸6 明後の 強力著し く低下

[0025]

【発明の効果】本発明によれば、滑剤を含有し、主としてポリ乳酸からなる1軸延伸フィルムをスリットし、相対粘度が1.8以上、複屈折が0.035以下となるようにして得られるフラットヤーンは、強度に優れ、滑り

性が格段に向上するため機械製織による織布も容易であり、かつ、土壌分解性をも有したものである。そして、このようなフラットヤーンは、土のう袋やフレコンバッグなどの用途に好適である。